

STABILIZED CARBOXYL-GROUP-BEARING POLYMER COMPOSITION

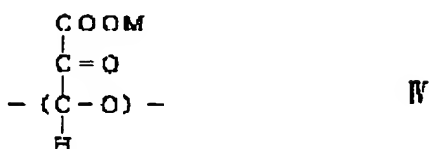
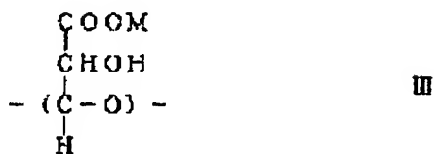
Patent number: JP9059506
Publication date: 1997-03-04
Inventor: KIMURA HIROSHI
Applicant: KAO CORP
Classification:
 - international: **C08G65/00; C08L71/00; C08G65/00; C08L71/00;**
 (IPC1-7): C08L71/00; C08G65/00
 - european:
Application number: JP19950233388 19950818
Priority number(s): JP19950233388 19950818

Report a data error here

Abstract of JP9059506

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a stabilized carboxyl group-bearing polymer composition which can suitably maintain the function as a detergent builder, even after it is stored for a long period of time by adding a carbonate of an alkali metal to a specific carboxyl group-bearing polymer to suppress the decarboxylation of the polycarboxylic acid.

SOLUTION: This polymer composition contains (A) 100 pts.wt. of at least one of carboxyl group bearing polymer having the recurring units of formula I to formula IV (M is H, an alkali metal, ammonium and the cationic part of an amine salt) and (B) 1-60 pts.wt. of sodium carbonate and/or calcium carbonate. It is preferred that the hydroxyl compound (preferably a mixture of glycerol and ethylene glycol is catalytically oxidized in the presence of a supported catalyst composition selected from elements of Pd, Pt, Rh and Ru; elements of Bi, Te, Sn, Pb, Sb and Se and rare earth elements and of an oxidizing agent, the resultant monomer is polymerized and the polymer is used as a component A.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-59506

(43) 公開日 平成9年(1997)3月4日

| (51) Int.Cl. ⁶ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|---------------------------|-------|--------|---------------|--------|
| C 0 8 L 71/00 | L Q D | | C 0 8 L 71/00 | L Q D |
| C 0 8 G 65/00 | N Q C | | C 0 8 G 65/00 | N Q C |

審査請求 未請求 請求項の数 8 F D (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願平7-233388

(22) 出願日 平成7年(1995)8月18日

(71) 出願人 000000918

花王株式会社

東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号

(72) 発明者 木村 洋

和歌山市湊1334番地 花王株式会社研究所
内

(74) 代理人 弁理士 細田 芳徳

(54) 【発明の名称】 安定化されたカルボキシル基含有重合体組成物

(57) 【要約】

【解決手段】 カルボキシル基含有重合体の1種以上を100重量部、並びに炭酸ナトリウム及び／又は炭酸カリウムを1～60重量部、を含有してなる安定化されたカルボキシル基含有重合体組成物、並びにカルボキシル基含有重合体の安定化処理方法。

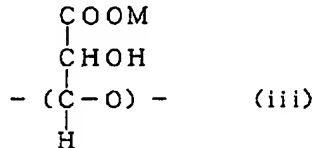
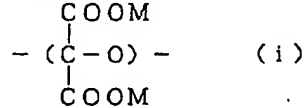
【効果】 本発明の安定化されたカルボキシル基含有重合体組成物は、ポリカルボン酸の脱炭酸分解を抑制することにより、長期保存しても洗剤用ビルダーとしての機能が好適に維持されるものである。また本発明の重合体の安定化処理方法によると、かかるカルボキシル基含有重合体組成物を好適に得ることができる。

1

2

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記の式 (i) ~ 式 (iv) で示される繰返し単位を有するカルボキシル基含有重合体の 1 種以上を 100 重量部、並びに炭酸ナトリウム及び／又は炭



(式中、M は水素原子、アルカリ金属、アンモニウム基、又はアミン塩の陽イオン部を表す。)

【請求項 2】 水酸基化合物を下記の触媒組成物および酸化剤の存在下に接触酸化させてカルボキシル基を有するモノマーを生成させるとともに、該モノマーを重合させて得られるカルボキシル基含有重合体、並びに炭酸ナトリウム及び／又は炭酸カリウムを含有してなる安定化

触媒組成物：パラジウム、白金、ロジウム、およびルテニウムからなる群より選ばれる一種以上の元素を触媒第 1 成分とし、ピスマス、テルル、スズ、鉛、アンチモン、およびセレンからなる群より選ばれる一種以上の元素を触媒第 2 成分とし、希土類元素から選ばれる一種以上の元素を触媒第 3 成分とし、

(イ) 触媒第 1 成分及び触媒第 2 成分

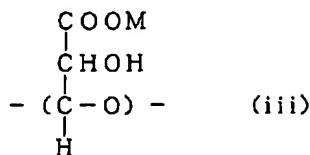
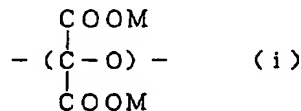
(ロ) 触媒第 1 成分及び触媒第 3 成分

(ハ) 触媒第 1 成分、触媒第 2 成分及び触媒第 3 成分、又は

(ニ) 触媒第 1 成分のみ

のいずれかを担体に担持してなる担持触媒。

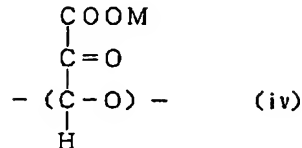
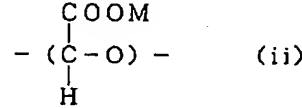
【請求項 3】 炭酸ナトリウム及び／又は炭酸カリウムの添加量が、カルボキシル基含有重合体 100 重量部に対して 1 ~ 60 重量部である請求項 2 記載のカルボキシル基含有重合体組成物。



(式中、M は水素原子、アルカリ金属、アンモニウム基、又はアミン塩の陽イオン部を表す。)

酸カリウムを 1 ~ 60 重量部、を含有してなる安定化されたカルボキシル基含有重合体組成物。

【化 1】



【請求項 4】 水酸基化合物が、グリセリン、グリセリン酸、グリセリン酸の塩、タルトロン酸、タルトロン酸の塩、エチレングリコール、グリコール酸、及びグリコール酸の塩からなる群より選ばれる 1 種以上の化合物である請求項 2 又は 3 記載のカルボキシル基含有重合体組成物。

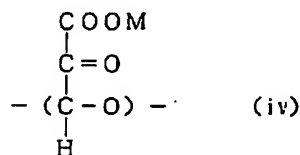
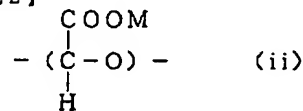
【請求項 5】 水酸基化合物がグリセリンとエチレングリコールの混合物であることを特徴とする請求項 2 又は 3 記載のカルボキシル基含有重合体組成物。

【請求項 6】 カルボキシル基含有重合体の重量平均分子量が、ゲル濾過クロマトグラフィー法で 500 ~ 1,000,000 である請求項 1 ~ 3 いずれか記載のカルボキシル基含有重合体組成物。

【請求項 7】 含水状態での pH が、8 ~ 13 である請求項 1 ~ 3 いずれか記載のカルボキシル基含有重合体組成物。

【請求項 8】 下記の式 (i) ~ 式 (iv) で示される繰返し単位を有するカルボキシル基含有重合体の 1 種以上を 100 重量部を含有する組成物に対して、炭酸ナトリウム及び／又は炭酸カリウムを 1 ~ 60 重量部添加することを特徴とする重合体の安定化処理方法。

【化 2】



【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、安定化されたカルボキシル基含有重合体組成物、並びに重合体の安定化処

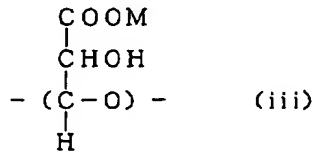
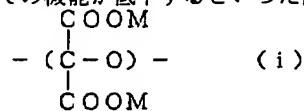
理方法に関する。さらに詳しくは、水酸基化合物を特別な触媒組成物および酸化剤の存在下に接触酸化させて得られるカルボキシル基含有重合体の中和物（ナトリウム塩、カリウム塩、アミン塩）であるポリカルボン酸塩にアルカリ金属炭酸塩を添加してポリマーの脱炭酸分解を抑制した、カルボキシル基含有重合体組成物、並びに重合体の安定化処理方法に関する。

【0002】

【従来の技術】カルボキシル基含有重合体（ポリカルボン酸）の製造方法については、特開平 7-41554 号公報に開示されており、その生成ルートを得られるカルボキシル基含有重合体（I~IV）と共に示すと図 1 のようになる。ここでは、水酸基化合物としてグリセリン、グリセリン酸、又はその塩、タルトロン酸、又はその塩、エチレングリコール、グリコール酸、又はその塩、又はそれらの任意の混合物が原料として用いられ、特定の触媒の存在下に接触酸化することにより、カルボキシル基含有重合体を得ている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】上記のようにしてグリセリン等に代表される多水酸基化合物から誘導したカルボキシル基含有重合体は、中和していない場合、得られる反応混合物が通常酸性であるため脱炭酸分解を起こしやすく、その結果ポリカルボン酸としての機能が低下しやすい。このような場合、脱炭酸抑制を目的としてポリカルボン酸を中和塩とすると良いが、特にグリセリン等から誘導されたカルボキシル基含有重合体の場合は、重合体の骨格が主に α -ケト酸であり分解しやすい構造であるため、中和処理だけでは脱炭酸抑制は不充分であり、長期保存中にカルボキシル基の脱炭酸分解が進行し、洗剤用ビルダーとしての機能が低下するといった問



（式中、Mは水素原子、アルカリ金属、アンモニウム基、又はアミン塩の陽イオン部を表す。）

【0008】（2）水酸基化合物を下記の触媒組成物および酸化剤の存在下に接触酸化させてカルボキシル基を有するモノマーを生成させるとともに、該モノマーを重合させて得られるカルボキシル基含有重合体、並びに炭酸ナトリウム及び／又は炭酸カリウムを含有してなる安定化されたカルボキシル基含有重合体組成物、触媒組成物：パラジウム、白金、ロジウム、およびルテニウムからなる群より選ばれる一種以上の元素を触媒第

題があった。

【0004】従って、本発明の目的は、ポリカルボン酸の脱炭酸分解を抑制することにより、長期保存しても洗剤用ビルダーとしての機能が好適に維持される、安定化されたカルボキシル基含有重合体組成物、並びにそれを得るための重合体の安定化処理方法を提供することにある。

【0005】

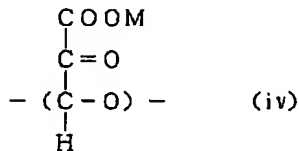
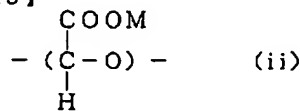
【課題を解決するための手段】本発明者らは、ポリカルボン酸の脱炭酸分解の抑制について鋭意検討した結果、次の知見に基づき本発明を完成した。即ち、ポリカルボン酸中和塩にさらに炭酸ナトリウム等を添加して塩基性を増強することにより、平衡の点からもポリカルボン酸塩の脱炭酸分解抑制に対して有効であると考えた。その際、塩基性付与物質として潮解性のあるアルカリ金属水酸化物（空気中の二酸化炭素を吸収して炭酸塩になる）の添加よりも、脱炭酸分解で生成するアルカリ金属炭酸塩の添加を検討した。その結果、水酸基化合物の一つであるグリセリンから誘導したポリカルボン酸中和塩にさらにアルカリ金属炭酸塩（ナトリウム塩、カリウム塩）を添加することにより、脱炭酸分解が大きく抑制され、ポリマーの安定化が達成され、長期保存に対して有効であることが判明し、本発明を完成した。

【0006】即ち、本発明の要旨は、

（1）下記の式（i）～式（iv）で示される繰り返し単位を有するカルボキシル基含有重合体の 1 種以上を 1-00 重量部、並びに炭酸ナトリウム及び／又は炭酸カリウムを 1-60 重量部、を含有してなる安定化されたカルボキシル基含有重合体組成物、

【0007】

【化 3】



1 成分とし、ビスマス、テルル、スズ、鉛、アンチモン、およびセレンから成る群より選ばれる一種以上の元素を触媒第 2 成分とし、希土類元素から選ばれる一種以上の元素を触媒第 3 成分とし、

（イ）触媒第 1 成分及び触媒第 2 成分

（ロ）触媒第 1 成分及び触媒第 3 成分

（ハ）触媒第 1 成分、触媒第 2 成分及び触媒第 3 成分、

又は

(二) 触媒第 1 成分のみ

のいずれかを担体に担持してなる担持触媒、

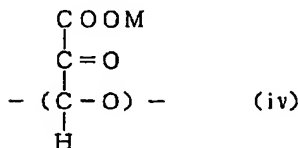
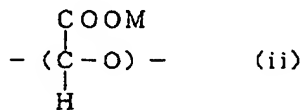
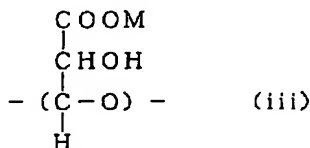
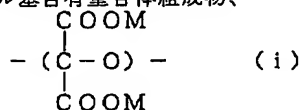
(3) 炭酸ナトリウム及び／又は炭酸カリウムの添加量が、カルボキシル基含有重合体 100 重量部に対して 1～60 重量部である上記 (2) 記載のカルボキシル基含有重合体組成物、

(4) 水酸化化合物が、グリセリン、グリセリン酸、グリセリン酸の塩、タルトロン酸、タルトロン酸の塩、エチレングリコール、グリコール酸、及びグリコール酸の塩からなる群より選ばれる 1 種以上の化合物である上

記 (2) 又は (3) 記載のカルボキシル基含有重合体組成物、

(5) 水酸化化合物がグリセリンとエチレングリコールの混合物であることを特徴とする上記 (2) 又は

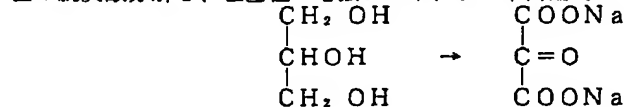
(3) 記載のカルボキシル基含有重合体組成物、



(式中、Mは水素原子、アルカリ金属、アンモニウム基、又はアミン塩の陽イオン部を表す。)

【0010】

【発明の実施の形態】 一般に洗浄力向上の目的で洗剤用有機系ビルダーを炭酸ナトリウムと併用することは公知であるが、本発明ではポリカルボン酸、特にグリセリン



グリセリン

タルトロン酸塩



脱炭酸

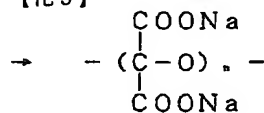
シュウ酸塩

脱炭酸

に抑制することを目的として炭酸ナトリウム及び／又は炭酸カリウムを添加するものであり、一般に知られているビルダーの複合化による洗浄力向上とは目的を全く異にするものである。

【0011】

【化5】



カルボキシル基含有重合物

Na_2CO_3

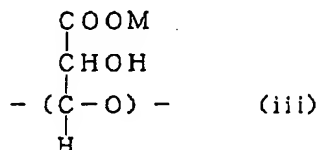
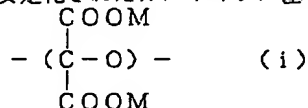
炭酸ナトリウム

【0012】 このカルボキシル基含有重合体は長期保存中に上記反応式に従って脱炭酸分解する傾向があり、生分解性ポリマーであることから時間とともに炭酸ナトリウムは増加傾向となる。この傾向は pH が 7 以下の水溶液では顕著であり、中和塩の場合でも長期保存の間に脱炭酸分解によりシュウ酸ナトリウム、炭酸ナトリウム、あるいは炭酸水素ナトリウムが副生する。

【0013】 従って、このようなカルボキシル基含有重合体組成物に、さらに炭酸ナトリウムを添加することは、(1) アルカリ金属炭酸塩添加による塩基性の増大と、(2) カルボキシル基含有重合体の脱炭酸分解を平衡論的に抑制することから本発明の目的に有効な手法である。

【0014】 よって、本発明の重合体組成物は、下記の

式 (i) ~ 式 (iv) で示される繰り返し単位を有するカルボキシル基含有重合体の 1 種以上を 100 重量部、並びに炭酸ナトリウム及び／又は炭酸カリウムを 1 ~ 60 重量部、を含有してなる安定化されたカルボキシル基含



(式中、Mは水素原子、アルカリ金属、アンモニウム基、又はアミン塩の陽イオン部を表す。)

【0016】ここで、アルカリ金属としてはNa、K、Li等が、アミン塩としてはモノエタノールアミン、ジエタノールアミン等による中和塩が挙げられる。なお、上記の式 (i) ~ 式 (iv) で示される繰り返し単位は、同一重合体の分子内に複数種含まれていてもよく、その場合の配列も特に制限されない。

【0017】上記のカルボキシル基含有重合体は、特開平 7-41554 号公報に記載の製造方法に準拠して好適に製造することができるが、当該方法に何ら限定されるものではない。なお当該製造方法については、後述する。用いられるカルボキシル基含有重合体の重量平均分子量は、ゲル濾過クロマトグラフィー法で 500 ~ 1,000,000 が好ましく、1000 ~ 100,000 がより好ましく、2000 ~ 20,000 が特に好ましい。

【0018】上記において、炭酸ナトリウム及び／又は炭酸カリウムの含有量は、カルボキシル基含有重合体 100 重量部に対して 1 ~ 60 重量部、好ましくは 1 ~ 20 重量部が良い。1 重量部未満ではその効果が低く、60 重量部を越えても効果に差がない。

【0019】本発明の安定化されたカルボキシル基含有重合体組成物は、

①カルボキシル基含有重合体の製造により得られる含水反応混合物中にアルカリ金属炭酸塩を添加する、

②カルボキシル基含有重合体の製造により得られる含水反応混合物を中和処理後にアルカリ金属炭酸塩を添加する、

③カルボキシル基含有重合体の製造により得られる含水反応混合物を脱水処理して得られたカルボキシル基含有重合体の粉体にアルカリ金属炭酸塩を添加する、

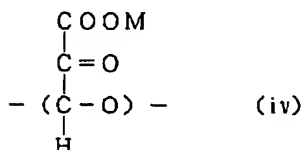
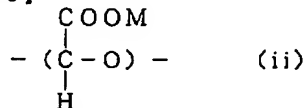
④カルボキシル基含有重合体の製造により得られる含水反応混合物を中和処理後、その脱水処理を経て得られたカルボキシル基含有重合体の粉体にアルカリ金属炭酸塩を添加する、

などの方法により、得ることができる。このようにアル

有重合体組成物である。ここで「安定化された」とは脱炭酸分解が抑制されていることを意味する。

【0015】

【化6】



カリ金属炭酸塩の添加時期は特に限定されるものではなく、任意の時期が選択できる。

【0020】ここで、予め中和処理を行う場合、用いられるアルカリ金属炭酸塩以外のアルカリ剤としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム等のアルカリ金属の水酸化物、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン等のアミン類、アンモニア等が使用される。また、予め脱水処理を行う場合、脱炭酸分解の抑制の観点より、凍結乾燥、減圧乾燥等により脱水処理を行うのが好ましい。

【0021】上記のように本発明の安定化されたカルボキシル基含有重合体組成物は、含水状態の混合物又は粉体として得ることができる。本発明の重合体組成物が含水状態の場合、脱炭酸分解の抑制の観点より、そのpHは、8 ~ 13であることが好ましく、9 ~ 12であることがより好ましい。

【0022】本発明の重合体の安定化処理方法も上記のような技術思想に基づくものであり、上記の式 (i) ~ 式 (iv) で示される繰り返し単位を有するカルボキシル基含有重合体の 1 種以上を 100 重量部を含有する組成物に対して、炭酸ナトリウム及び／又は炭酸カリウムを 1 ~ 60 重量部添加することを特徴とするものである。従って、アルカリ金属炭酸塩の添加方法も上記の①~④の様態が挙げられ、その他、カルボキシル基含有重合体やアルカリ金属炭酸塩の種類および添加量も上記の通りである。

【0023】次に、本発明におけるカルボキシル基含有重合体の製造方法について、特開平 7-41554 号公報に記載の製造方法を例にとり説明する。当該製造方法は、水酸化化合物を下記の触媒組成物および酸化剤の存在下に接触酸化させてカルボキシル基を有するモノマーを生成させるとともに、該モノマーを重合させるカルボキシル基含有重合体の製造方法である。

触媒組成物：パラジウム、白金、ロジウム、およびルテニウムからなる群より選ばれた一種以上の元素を触媒第

1成分とし、ビスマス、テルル、スズ、鉛、アンチモン、およびセレンから成る群より選ばれる一種以上の元素を触媒第2成分とし、希土類元素から選ばれる一種以上の元素を触媒第3成分とし、

(イ) 触媒第1成分及び触媒第2成分

(ロ) 触媒第1成分及び触媒第3成分

(ハ) 触媒第1成分、触媒第2成分及び触媒第3成分、又は

(ニ) 触媒第1成分のみ

のいずれかを担体に担持してなる担持触媒。

【0024】カルボキシル基含有重合体生成時の反応スキームについて、図1を用いて以下に説明する。まず、本発明における重合とは、主に酸化脱水素重合である。即ち、反応原料であるモノマーの前駆体（以下、モノマー前駆体と略す場合がある。）の重合部位の活性水素が触媒表面上でバルクから供給される酸素と接触的に反応して水が生成して重合に直接関与するアルデヒド基またはカルボニル基を有するモノマー（以下、モノマーと略す場合がある。）が触媒表面上に生成し、該モノマーの重合反応が進行するというものである。

【0025】本発明におけるモノマー前駆体としては、(1)グリセリン、グリセリン酸、またはグリセリン酸の塩、(2)タルトロン酸又はその塩、(3)エチレングリコール、グリコール酸、またはグリコール酸の塩が使用される。

【0026】グリセリン酸、タルトロン酸はグリセリンの酸化物であり、グリコール酸は、タルトロン酸の脱炭酸分解物又はエチレングリコールの酸化物である。これらは図1の反応スキームに示したように、グリセリン、エチレングリコールの接触酸化によって逐次的に生成するものであるため、グリセリンとエチレングリコールが最も安価な初期原料となる。

【0027】また、直接重合に関与するモノマーとしては、グリセリン酸、タルトロン酸、グリコール酸またはそれらの塩の接触酸化によってそれぞれ得られるタルトロン酸アルデヒド、ケトマロン酸、グリオキシル酸またはそれらの塩であるが、これらのモノマーは、別途合成法により合成したものを用いてもよい。

【0028】これらのモノマー前駆体を用いて生成するモノマーをさらに重合させて本発明における重合体を生成する反応機構については、完全には解明されていないが接触酸化についての従来の知見より図1のように推定される。即ち、本発明の反応は以下のように、(1)モノマー前駆体およびモノマーの生成のための酸化反応部、(2)カルボキシル基を有する重合体への重合部、および(3)重合体の脱炭酸分解部の三つに大別される。

【0029】モノマー前駆体およびモノマーの生成のための酸化反応部としては、例えばグリセリンの接触酸化に始まり、グリセルアルデヒドを経由してグリセリン酸

が生成する。グリセリン酸はさらに酸化されて本発明におけるモノマーの一つであるタルトロン酸アルデヒドを生成する。あるいは、このタルトロン酸アルデヒドはさらに酸化されてタルトロン酸を生成し、次いで本発明におけるモノマーの一つであるケトマロン酸を生成する。また、タルトロン酸は脱炭酸分解によりグリコール酸を生成し、さらに本発明におけるモノマーの一つであるグリオキシル酸を生成する。

【0030】また、エチレングリコールを出発原料にした場合には、対応するアルデヒドを経てグリコール酸へ酸化されるが、これはタルトロン酸の脱炭酸分解で生成したものと同一のものである。グリコール酸はさらに酸化されてモノマーであるグリオキシル酸が生成する。

【0031】カルボキシル基を有する重合体への重合部としては、上記の酸化反応ルートに対応して次の3つのルート（(a)～(c)）に大別される。

【0032】(a)タルトロン酸またはその塩をモノマー前駆体とする場合であり、このルートではその2級水酸基が酸化脱水素を受けながら、見かけ上ケトマロン酸をモノマーとする重合反応が進行する（ルート1）。これによりポリケトマロン酸(I)またはその塩が重合体として生成するが、一部脱炭酸した場合、ケトマロン酸とグリオキシル酸をモノマーユニットとするランダム共重合体が生成する。

【0033】(b)グリセリン、グリセリン酸、またはグリセリン酸の塩をモノマー前駆体とする場合であり、このルートではモノマーとなるタルトロン酸アルデヒドまたはその塩がその直前のモノマー前駆体であるグリセリン酸またはその塩の1級水酸基の酸化によって生成し、そのアルデヒド基がエーテル結合に変換されながら重合反応が進行する（ルート2）。これによりポリタルトロン酸アルデヒド(III)またはその塩が重合体として生成し、さらにその2級水酸基が酸化されて重合体であるポリメソキサルアルデヒド酸(IV)またはその塩が生成すると推定される。この場合も一部脱炭酸により、タルトロン酸アルデヒド、メソキサルアルデヒド酸、及びグリオキシル酸をモノマーユニットとするランダム共重合体が生成する。

【0034】(c)タルトロン酸またはその塩自体も前記のように脱炭酸を受けてグリコール酸またはその塩になる。この場合、モノマー前駆体であるグリコール酸またはその塩は、さらに酸化されてグリオキシル酸またはその塩をモノマーとする重合反応が進行する（ルート3）。これによりポリグリオキシル酸(II)またはその塩が重合体として生成する。又、エチレングリコールをモノマー前駆体とする場合もグリコール酸、グリオキシル酸を経て同様にポリグリオキシル酸(II)を生成する。

【0035】重合体（(I)および(IV)）の脱炭酸分解部としては、ポリケトマロン酸(I)やポリメソキサ

ルアルデヒド酸 (IV) またはそれらの塩が高温下では容易に脱炭酸してポリグリオキシル酸 (II) またはその塩にまで分解すると推定される。このような反応スキームから明らかなように、重合体の脱炭酸によるカルボキシル基の消失を出来るだけ抑制することが、多量のカルボキシル基を有する重合体を製造する上で効果的である。

【0036】また、本発明においてグリセリンとエチレングリコールの混合物（例えば等モル混合物）を出発原料として使用した場合、ルート 1～3 に従って同様の重合反応が進行する。この場合、ルート 1 のケトマロン酸のホモポリマーに比べ、ケトマロン酸とグリオキシル酸とのランダム共重合体が生成するため重合性もよく、熱安定性のよい共重合体が生成する。

【0037】また、本発明においてはグリセリン、エチレングリコール、グリセリン酸、タルトロン酸またはグリコール酸またはそれらの塩等の原料の他、例えば 1, 2-プロピレングリコール、1, 3-プロピレングリコール等の多価アルコール、メタノール、エタノール、プロピルアルコール、イソプロピルアルコール等の一価アルコール、またはホルムアルデヒド、アセトアルデヒド等のアルデヒド類を共存させることができる。この場合も、本発明のカルボキシル基を有する重合体の主鎖にこれらの多価アルコール、一価アルコールの酸化物である対応するアルデヒドあるいはケトン、またはアルデヒド類の構造ユニットが取り込まれ（ランダム共重合）、生成ポリマーの熱力学的安定性によりグリセリンまたはその酸化物を出発原料とする場合よりも洗剤用高分子ビルダーとしては有効な場合がある。

【0038】本発明で使用する触媒組成物としては、白金系貴金属触媒が有効である。即ち、パラジウム、白金、ロジウム、およびルテニウムからなる群より選ばれ一種以上の元素を触媒第一成分とし、ビスマス、テルル、スズ、鉛、アンチモン、およびセレンからなる群より選ばれ一種以上の元素を触媒第二成分とし、希土類元素から選ばれ一種以上の元素を触媒第三成分とする場合、(イ) 触媒第一成分及び触媒第二成分を組み合わせた触媒組成物、(ロ) 触媒第一成分及び触媒第三成分を組み合わせた触媒組成物、(ハ) 触媒第一成分、触媒第二成分及び触媒第三成分を組み合わせた触媒組成物、(ニ) 触媒第一成分のみからなる触媒組成物が使用される。

【0039】本発明のカルボキシル基を有する重合体は、熱的に不安定で脱炭酸分解を併発しやすいため、温和な条件で酸化重合を進行せしめることの可能な低温活性を有する前記のような貴金属触媒が特に有効である。しかし、他の一般の酸化触媒、あるいは無機、有機試剤（過酸化水素、過酢酸等）による酸化および酸化重合も併用することが出来る。

【0040】本発明における多成分触媒の組成は、重要であり触媒活性に大きな影響を与える。従って、触媒第

一成分に対する触媒第二成分のバルクの原子比 R1 は、触媒第二成分の種類により、次の範囲が選択される。触媒第二成分がセレンの場合は、R1 は 0.05～0.3、好ましくは 0.05～0.10 である。触媒第二成分がテルル、ビスマス、アンチモン、スズの場合には R1 は 0.05～1.5、好ましくは 0.1～0.5 である。触媒第二成分がビスマスまたはテルルの場合の最適の R1 は 0.2 であり、この時表面構造は $\sqrt{3} \times \sqrt{3} R 30^\circ$ 構造をとっていると推定される。

【0041】触媒担持量は生成する重合体の分子量に影響を与え、低担持量の方が分子量が大きくなる傾向にある。触媒第一成分の担持量は、全担持触媒（触媒担体を含む）中、通常 0.1～10 重量%、好ましくは 0.1～5 重量%、特に好ましくは 0.1～3 重量% である。なかでも触媒第一成分がパラジウムの場合は、単独で用いる場合、あるいは触媒第二成分、触媒第三成分と併用して複合化させる場合のいずれも 0.5～10 重量% が好ましく、1～6 重量% が更に好ましい。0.5 重量% 未満では反応速度が遅く、10 重量% を超えるとコストの点で問題となる。触媒第二成分の担持量は既述の R1 に依存するが、触媒活性の点より、通常 0.1～10 重量%、好ましくは 0.1～5 重量%、特に好ましくは 0.5～3 重量% である。

【0042】触媒第一成分に対する触媒第三成分のバルクの原子比 R2 は触媒活性の点より、通常 0.01～1.0、好ましくは 0.05～0.5、さらに好ましくは 0.1～0.3 である。触媒第三成分の担持量は、触媒活性の点より、通常 0.1～5 重量%、好ましくは 0.3～3 重量%、特に好ましくは 0.3～1.5 重量% である。

【0043】本発明における触媒組成物は、通常の場合、含浸法、共含浸法、浸漬法、共沈法により、触媒成分を水中で触媒担体に担持させ、ホルマリン、ヒドラジン、水素化ホウ素ナトリウム、水素、低級アルコール（メタノール、エタノール、グリセリン、エチレングリコール等）等による還元処理を行う等、通常の方法によって容易に調製することが出来る。特に、水溶液中で触媒担体に触媒成分を担持させる場合、担持後、触媒前駆体を脱水乾燥させることなく、水中で分散状態のまま還元処理を行うことにより活性の高い触媒が出来やすい。

【0044】触媒調製にあたって、主に触媒担体の外層に触媒成分が担持された外層担持（egg shell 型）は、本発明の反応が重合反応であることから物質移動的に非常に有効である。この外層担持の効果は酸素被毒抑制剤として使用する触媒第二成分のビスマスが特に有効である。これは、前述のようにビスマスが他の触媒第二成分と比較して *ad-atom* 構造、または *ad-layer* 構造を取りやすく、その結果、生成ポリマーの吸着を大きく抑制することに由来すると考えられる。ビスマスのこの特異性は、パラジウムとの二成分触媒の

CO吸着量の測定により、ビスマスの場合には他の触媒第二成分であるテルル、鉛と違って、その吸着量がパラジウム単独の場合に比べて前述のように激減することからも理解することが出来る。外層担持触媒の表面構造は、その調製方法に大きく依存するが、基本的には主触媒元素であるパラジウムと触媒第二成分の表面物性に依存する。外層担持触媒の調製にあたっては、担持時間も重要な因子となる。本発明で行う液相平衡吸着段階担持法においては担持時間を5時間以下、好ましくは2時間以下にするのがよい。

【0045】触媒担体としては、活性炭、カーボンブラック、炭酸カルシウム、シリカ、アルミナ、モレキュラーシーブ、石綿、希土類元素の酸化物等が挙げられるが、高表面積を有する活性炭、カーボンブラック、アルミナおよびシリカがより好ましい。これらの中でも、特に活性炭が有効である。

【0046】本発明における反応温度は極めて重要な因子であり、本発明のカルボキシル基を有する重合体の収率を大きく左右する。即ち、重合体中のカルボキシル基の脱炭酸による分解を出来るだけ抑制するには、反応スキームの酸化反応部および重合部ともに出来るだけ低温で反応を実施することが望ましい。反応温度は-30~100℃で実施することが出来るが、生成する重合体の脱炭酸分解を出来るだけ抑制するため、好ましくは-10~60℃、さらに好ましくは0~50℃、特に好ましくは20~40℃で実施するのがよい。

【0047】即ち、本発明においては、反応温度が低い程重合体が生成しやすい。また、モノマー生成段階と重合体生成段階の最適反応温度が異なり、前者は60℃以下、後者は30℃以下が良いが、重合体の生成を優先するためには出来るだけ低温で行うのが良い。更に、低温の方が酸素の溶解度の点からも有利となる。従って、本発明における低温活性の触媒組成物を使用することにより、常温での酸化重合を効率よく進行せしめることが出来る。反応時間は反応温度、触媒の種類およびその濃度等に大きく依存するが、通常1~30時間が好ましい。

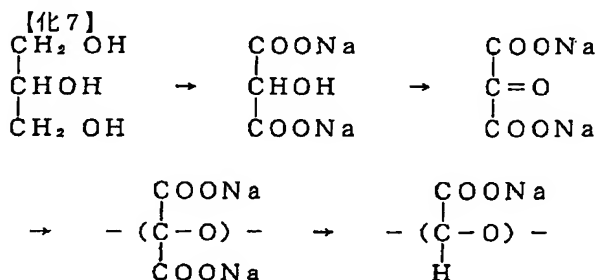
【0048】本発明における反応はカルボキシル基生成工程は塩基性雰囲気での水溶液下で実施するため、生成する重合体は一般にカルボン酸塩となる。従って、適用する反応温度において生成する重合体の溶解度を考慮して出発原料の濃度を設定するのが好ましい。即ち、原料濃度は通常1~80重量%が好ましく、5~50重量%がより好ましい。原料濃度が1重量%未満では得られる重合体の濃度が薄すぎて実用的ではなく、80重量%を越えると粘度が高くなりすぎて物質移動速度が低下し、その結果、反応速度が大きく低下する。また、反応溶媒としては水を使用するのが生産性および効率の点から有効である。

【0049】本発明における反応において、塩基性雰囲気下で酸化反応によるモノマー前駆体およびモノマーの

合成および酸化重合反応を進行せしめるには、それに要するアルカリ剤として水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム等のアルカリ金属の水酸化物、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン等のアミン類、アンモニア等が使用される。

【0050】この場合、アルカリ過剰率は重要な反応因子となり反応時のpHを支配するとともに、本発明における重合体の構造と重合度に大きく影響を与え、その結果洗剤用ビルダーとしてのCa捕捉能に大きな影響を与える。例えば、グリセリンを出発原料として下式のように本発明を実施した場合、アルカリ剤としての例えば水酸化ナトリウムはグリセリンの2倍モル使用する。

【0051】



【0052】その結果、ポリケトマロン酸までは水酸化ナトリウムは等量消費されるが、ポリケトマロン酸は熱力学的に不安定であるためカルボキシルの一部が脱炭酸分解しやすい。その結果、グリオキシル酸骨格が重合体鎖中に存在し余剰の水酸化ナトリウムが生成する。この余剰水酸化ナトリウムは、通常脱炭酸分解した二酸化炭素と反応して炭酸水素ナトリウムや炭酸ソーダを生成する。

【0053】従って原料がグリセリンの場合には、水酸化ナトリウムの仕込み等量比はグリセリンに対して0.50~0.90が好ましい。また、エチレングリコールを原料とした場合には水酸化ナトリウムは0.5等量以下でよく、グリセリンとエチレングリコールを混合したものを原料とする場合には、以上の点を踏まえて水酸化ナトリウムの過剰率を調整し、反応混合物水溶液のpHが本発明の条件に合うように設定するのが好ましい。

【0054】反応時のpHは、重合体(I)~(IV)を製造する場合、モノマー生成時には7~13の塩基性下の方が好ましい。一方、重合時はpHは7以下がよく、好ましくは6.0~1.0、特に好ましくは5.5~3.0が良い。

【0055】例えば、攪拌槽型反応装置を使用して重合体(I)~(IV)を製造する場合、反応初期のモノマー生成が主の時点ではpHを7~10に、反応中期~末期にかけての重合反応が主の時点ではpHが7以下になるように原料(アルカリ剤、酸化剤)供給速度を制御するのがよい。

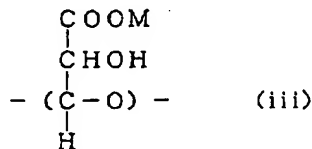
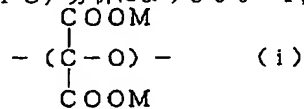
【0056】又、固定床反応装置を使用して重合体

(I) ~ (IV) を製造する場合、反応塔上段ではモノマー生成が主に進行し、反応塔中～下段では重合反応が主に進行する。この場合、反応塔の高さ方向の pH は上段から下段に向かって大きく下降する傾向にあり、必要に応じて反応塔中段の複数箇所より原料供給（アルカリ剤、酸化剤）を行い、反応塔出口の反応混合物の pH を 6.5 ~ 2.0 に維持するのが好ましい。

【0057】本発明で用いる酸化剤としては純酸素、純酸素と窒素との混合ガス、又は空気を使用でき、特に限定されるものではないが空気が経済的である。

【0058】本発明の反応においては反応初期はグリセリンの酸化物であるモノマーが主に生成するが、反応中期から末期においてはこれらのモノマーを原料とする重合反応が進行する。従って、高分子生成過程においては物質移動の影響が顕著となり、その結果、生成物被毒に由来して反応性が大きく低下するため、酸素供給量は等量では不充分となる場合がある。酸素供給量は生成高分子の分子量の増大とともに増加させるのがよく、好ましくは等量の 3 倍以下、特に好ましくは等量の 0.5 ~ 2 倍に設定するのが良い。過度の酸素供給量の増大は逆に酸素による触媒の自己被毒を併発する。

【0059】このようにして得られる重合体の重量平均分子量は、ゲル濾過（GPC）分析により 500 ~ 1,



（式中、M は水素原子、アルカリ金属、アンモニウム基、又はアミン塩の陽イオン部を表す。）

【0064】また、反応混合物からモノマー成分を除去した重合体は、100 ~ 600 mg-CaCO₃/g という高いイオン交換能を有することから、洗剤用ビルダーとして有用である。

【0065】

【実施例】以下、実施例等により本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例等によりなら限定されるものではない。

【0066】なお、以下の実施例において Ca 捕捉量（炭酸カルシウムの mg 数に換算した試料 1 g 当りに捕捉される Ca の量）はつぎの方法により測定した。カルボキシル基含有重合体の中和塩の水溶液を粉体で測定する場合は凍結乾燥し、水溶液のまま測定する場合は 40 重量% に濃度調整した。試料を固形分換算で 0.1 g 稱量し、0.1 M-NH₄Cl-NH₄OH 緩衝溶液

・カラム : G 2000SW-G

000, 000 にまで達し、従来のポリグリセリンのそれ（分子量 500 ~ 1000）を遙かに越えるものである。しかし、洗剤用ビルダーとして用いる場合はキレート能の点から 1000 ~ 10 万が好ましく、2000 ~ 2 万が特によい。

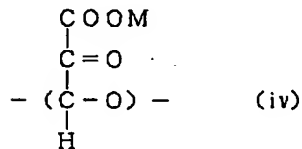
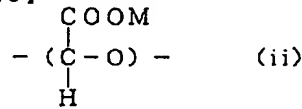
【0060】本発明で得られる重合体の GPC 測定に当たっては、特に末端安定化処理を行っていない場合、カラム内で容易に吸着したり、充填剤の種類によっては脱炭酸分解する場合があるため、測定に当たっては最適なカラム系を選択する必要がある。

【0061】本発明における重合体は、その赤外吸収スペクトルから、カルボキシレートのカルボニル振縮振動およびエーテル結合の振縮振動の吸収ピークが得られ、プロトン NMR および C₁₃ NMR スペクトルからは、それぞれエーテル性炭素に結合したプロトンとエーテル性炭素の吸収ピークが得られる。このことから本発明における重合体は、多量のカルボキシル基を有する重合体であることが判明している。

【0062】その構造は、式 (i)、式 (ii)、式 (iii)、式 (iv) で表されるいずれかの、又は 2 種以上の構造単位を含む構造からなることが推定される。

【0063】

【化 8】



(pH 10) により 100 ml とし測定用溶液を調製した。この溶液にカルシウム電極を挿入後、マグネティックスターラーでの攪拌下、CaCO₃ 換算で 20000 ppm に相当する CaCl₂ 水溶液 (pH 10) をビューレットより滴下し、イオンアナライザーにより液中のカルシウムイオン濃度を測定した。Ca 捕捉量は、滴定量-残存 Ca イオン濃度の関係を作図し、その変曲点より求めた。

【0067】また、重合体の分析は次の方法により行った。反応混合物をエチルアルコールを用いる溶剤再沈澱法によって再沈澱を行い、溶剤分離後、乾燥を行った。得られた吸湿性の白色粉末について赤外吸収スペクトル、NMR スペクトル、ゲル濾過クロマトグラフィー（GPC）によって分析を行った。なお、GPC 測定条件を以下に示す。

4000SW (東ソー製シリカゲル充填カ

ラム) なお、重合物の分析を行う前にナフタレンスルホン酸ソーダのホルマリン縮合物の水溶液をカラムに通液して、この縮合物をシリカゲルに吸着させることが必要である。

- ・溶媒 : 0.1M-NaCl水溶液/アセトニトリル=7/3
- ・流速 : 0.8ml/min
- ・温度 : 25℃
- ・検出器 : UV-8011 (東ソー製), 210nmにて測定
- ・試料濃度 : 0.1%水溶液

【0068】触媒組成物の製造例

武田薬品工業(株)の木質系活性炭、 WH_2C (比表面積: $1200\text{m}^2/\text{g}$ 、嵩密度: $500/\text{リットル}$ 、細孔容積: $0.8\text{ml}/\text{g}$) を触媒担体としたときの0.8%Ce・1.5%B i・0.75%Pt・3.0%Pd/Cよりなる四成分触媒を以下の方法により調製した。120℃で一昼夜、熱風乾燥した活性炭93gを1250mlのイオン交換水に分散させた。一方、塩化セリウム($\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) 2.1g、塩化ビスマス(BiCl_3) 2.3g、塩化白金酸2.0g、および塩化パラジウム(PdCl_2) 5.0gを、150mlのイオン交換水に濃塩酸26mlを添加した塩酸水溶液に攪拌下、均一に溶解させた。得られた触媒成分の褐色均一溶液を活性炭の水分散液中に添加し、攪拌下、5時間、常温で触媒成分の担持操作を行った。上澄み液は無色透明になった。得られた触媒前駆体の還元処理を行うため、触媒前駆体の水分散液を20%水酸化ナトリウム水溶液でpHを約12に維持し、37%ホルマリン水溶液20mlを添加した。攪拌下、80℃まで昇温し、80℃で30分間還元処理を行った。得られた触媒は室温まで放冷し1500mlのイオン交換水で3回洗浄し、減圧濾過した。以上の操作により、約50%含水率の0.8%Ce・1.5%B i・0.75%Pt・3.0%Pd/C触媒が乾燥品換算で100g得られた。また、0.6%B i・3.0%Pt/C触媒の触媒組成物についても同様の操作で調製した。

【0069】重合体の製造例

触媒組成物の調製例で調製した0.8%Ce・1.5%B i・0.75%Pt・3.0%Pd/C触媒をジャケット付きの内径20mm、高さ700mmの200mlのバイレックス製固定床反応塔(第1反応塔)に乾燥品換算で100g充填した。また、0.6%B i・3.0%Pt/C触媒を同一のバイレックス製固定床反応塔(第2反応塔)に乾燥品換算で100g充填した。反応

温度を25℃に設定し、反応塔塔頂より25%グリセリン水溶液100部と15%水酸化ナトリウム145部の混合溶液を、液空間速度(LHSV) 0.07hr^{-1} の流速で供給しつつ、酸素ガスを5Nリットル/hrの流速で下向き並流で供給した。なお、第1反応塔を出た反応混合物はそのまま同じ流速で第2反応塔に導入した。40時間後、反応塔出口より粘調液体が留出したが、溜出物のpHは3.5であり受器の中に白色結晶が析出していた。この白色結晶はHPLCによりケトマロン酸と同定された。尚、ポリマー成分の構造は、赤外吸収スペクトル、NMRスペクトルより式(i)~式(iv)の構造単位よりなることが推定された。この反応混合物のGPCチャートを図2に示す。なお、重合体の全体のGPCによる重量平均分子量は22000であった。

【0070】実施例1及び比較例1

上記のカルボキシル基含有重合体を含む反応混合物水溶液100gを精製することなく、pH10になるまで48%水酸化ナトリウム水溶液1.5gを添加して中和塩水溶液を得た。この中和塩水溶液中に、その固形分100重量部に対して2重量部となる量だけアルカリ金属炭酸塩を添加して、本発明の安定化されたカルボキシル基含有重合体組成物を得た。また中和塩水溶液を凍結乾燥してカルボキシル基含有重合体の粉末を得て、水溶液の場合と同様にアルカリ金属炭酸塩を2重量部添加して、本発明の安定化されたカルボキシル基含有重合体組成物を得た。

【0071】これらの組成物と、アルカリ金属炭酸塩を含まないもの(比較例)を用いて、カルボキシル基含有重合体の脱炭酸分解の目安となるCa捕捉量(試料純分1g当たりのCa捕捉量を炭酸カルシウムのmg数に換算した値)を測定することにより、保存安定性を評価した。その結果を表1に示す。

【0072】

【表1】

| アルカリ金属炭酸塩 | カルボキシル基含有重合物の形態 | 保存期間・ (月) | Ca 捕捉量 (mg-CaCO ₃ /g-試料純分) |
|------------|-----------------|--------------|--|
| a. 炭酸ナトリウム | 粉 末 | 6 | 447 |
| b. 炭酸ナトリウム | 40重量%水溶液 | 6 | 426 |
| c. 炭酸ナトリウム | 粉 末 | 12 | 443 |
| d. 炭酸カリウム | 粉 末 | 6 | 448 |
| e. 炭酸カリウム | 40重量%水溶液 | 6 | 429 |
| f. 炭酸カリウム | 粉 末 | 12 | 447 |
| 比 較 例 | 粉 末 | 6 | 430 |
| | 40重量%水溶液 | 6 | 385 |
| | 粉 末 | 12 | 420 |

* 常温、常圧、密閉試料管中で保存

【0073】なお、アルカリ金属炭酸塩添加前のCa捕捉量は、反応終了時の水溶液および凍結乾燥後の粉末品、共に449であった。また、炭酸ナトリウム添加によるCa捕捉量への寄与は、計算により実測Ca捕捉量より差し引き、試料純分としてのカルボキシル基含有重合体中和塩基準の値に換算して示した。

【0074】その結果、表1の如く、アルカリ金属炭酸塩無添加系ではCa捕捉量が長期保存期間中に低下するのに対して、アルカリ金属炭酸塩を添加した場合にはその低下が少なく、カルボキシル基の脱炭酸分解が抑制さ

れることが分かった。

【0075】実施例2

アルカリ金属炭酸塩として炭酸ナトリウムの最適添加量を把握する為、実施例1と同じ中和塩水溶液の乾燥品に、添加量を変えて炭酸ナトリウムを添加し、その添加量の効果を調べた。Ca捕捉量は炭酸ナトリウム添加後6ヶ月経過した時点で測定した。その結果を表2に示すが、1～60重量部の範囲で良好な結果が得られた。

【0076】

【表2】

| 炭酸ナトリウム添加量 (乾燥中和塩100重量部に対する重量部) | Ca 捕捉量 (mg-CaCO ₃ /g-試料純分) |
|------------------------------------|--|
| 0.5 | 435 |
| 1 | 446 |
| 5 | 446 |
| 10 | 447 |
| 20 | 446 |
| 60 | 446 |

【0077】実施例3

実施例2において炭酸ナトリウムの代わりに炭酸カリウムを添加すること以外は、実施例2と同様の操作により、炭酸カリウムの添加量の効果を調べた。Ca捕捉量は炭酸カリウム添加後6ヶ月経過した時点で測定した。

その結果を表3に示すが、1～60重量部の範囲で良好な結果が得られた。

【0078】

【表3】

| 炭酸カリウム添加量 (乾燥中和塩100重量部に対する重量部) | Ca捕捉量 (mg-CaCO ₃ /g-試料純分) |
|-----------------------------------|---|
| 0.5 | 436 |
| 1 | 445 |
| 5 | 445 |
| 10 | 446 |
| 20 | 445 |
| 60 | 446 |

【0079】

【発明の効果】本発明の安定化されたカルボキシル基含有重合体組成物は、ポリカルボン酸の脱炭酸分解を抑制することにより、長期保存しても洗剤用ビルダーとしての機能が好適に維持されるものである。また本発明の重合体の安定化処理方法によると、かかるカルボキシル基含有重合体組成物を好適に得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、本発明における反応スキームの一例の概略図を示す。

【図2】図2は重合体の製造例で得られた反応混合物の

GPCチャートを示す。図中のピーク1（面積5.0%）は、本発明における重合体（重量平均分子量 6.6×10^5 ）、ピーク2（面積17.0%）は、本発明における重合体（重量平均分子量 8.2×10^4 ）、ピーク3（面積3.0%）は、本発明における重合体（重量平均分子量 3.7×10^4 ）、ピーク4（面積3.0%）は、本発明における重合体（重量平均分子量 2.0×10^4 ）、ピーク5（面積2.5%）は、本発明における重合体（重量平均分子量6000）、ピーク6、7、8は重量平均分子量が200～1000のオリゴマーとモノマーである。

【図2】

